

ние ММ было исключено путем подбора условий процесса: компенсация уменьшения величины $k_{\text{расп}}$ увеличением концентрации инициатора. В результате значения \bar{M}_w продукта полимеризации стирола в присутствии ПБ занимают промежуточное положение между значениями \bar{M}_w продуктов, полученных при двух концентрациях ТБПБ (рис. 6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 237.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 294.
3. Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Бовкуненко О. П. Ж. прикл. химии, 1980, № 9, с. 2050.
4. Енальев В. Д., Мельниченко В. И. Докл. АН УССР. Серия 5, 1975, № 9, с. 816.
5. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Кислов Е. Н., Джалиашвили Ю. Г., Беляев В. М. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 33.
6. Будтов В. П., Подосенова Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1643.
7. Будтов В. П., Зотиков Э. Г., Подосенова Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1453.
8. Мельниченко В. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Донецк. ун-т, 1976.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
22.X.1981

УДК 541.64:539.3

МОДУЛЬ ЮНГА ПОЛИИМИДНЫХ ВОЛОКОН В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Бронников С. В., Веттергрен В. И., Кусов А. А.,
Коржавин Л. Н.

Хорошо известно [1], что при повышении температуры величина модуля Юнга уменьшается. Это обусловлено тепловым расширением и ослаблением сил взаимодействия между атомами. Теоретически [2] и экспериментально [3] установлено, что в классической области температур $T \geq \theta_D$ (θ_D — температура Дебая) зависимость модуля Юнга образца от температуры линейна

$$E_0 = E_0^0 - \beta_0 T,$$

где E_0^0 — значение модуля Юнга при 0 К, β_0 — постоянный для данного тела коэффициент, величина которого пропорциональна квадрату параметра Грюнайзена G_0 [3]. Эта формула хорошо описывает поведение модуля Юнга при нормальных и повышенных температурах для волокон высокоориентированных полимеров [3].

В настоящей работе изучается температурная зависимость модуля Юнга в области низких температур $T < \theta_D$. Работа состоит из двух частей. В первой части для упрощенной модели полимера как линейной цепочки атомов выведена формула для температурной зависимости модуля Юнга, во второй — проверяется ее выполнимость для ряда высокоориентированных волокон полиимидов.

Рассмотрим линейную цепочку атомов, совершающих продольные и поперечные колебания. Массу атомов обозначим M , межатомное расстояние — r .

В целях простоты ограничимся рассмотрением взаимодействия ближайших атомов с некоторым кубическим потенциалом $V(r)$

$$V(r) = -D + \frac{E_{\text{н}}^0}{2} r_0 (r - r_0)^2 - \frac{G_{\text{н}} E_{\text{н}}^0}{3} (r - r_0)^3,$$

где D — энергия диссоциации связи, $E_{\text{н}}^0$ — модуль Юнга, r_0 — межатомное расстояние при 0 К и $G_{\text{н}}$ — коэффициент Грюнайзена цепочки.

В дальнейших расчетах удобнее пользоваться этой формулой, переписанной в единицах деформации $\varepsilon = (r - r_0)/r_0$

$$V(\varepsilon) = -D + E_{\text{н}}^0 r_0^3 \left(\frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{G_{\text{н}} \varepsilon^3}{3} \right)$$

Модуль Юнга $E_{\text{н}}$ определяется по известному выражению [4]

$$E_{\text{н}} = \frac{1}{r_0} 3 \frac{\partial^2 V(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^2} = E_{\text{н}}^0 (1 - 2G_{\text{н}}\varepsilon) \quad (1)$$

Согласно уравнению (1), задача определения модуля Юнга сводится к вычислению ε , которая определяется обычным способом из уравнения равновесия цепочки

$$\partial F / \partial \varepsilon = 0, \quad (2)$$

где F — свободная энергия, приходящаяся на один атом цепочки.

Выражение для свободной энергии в случае цепочки выглядит следующим образом [4]:

$$F = E_{\text{н}}^0 r_0^3 \left(\frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{G_{\text{н}} \varepsilon^3}{3} \right) + 3k_B T \sum_k \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T}} \right), \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Воспользовавшись стандартной процедурой замены суммирования на интегрирование [5], в правой части уравнения (3) с учетом того, что $dn = \frac{N}{2\pi} \frac{r d\omega}{c}$ (dn — число колебаний в интервале ω , $\omega + d\omega$, N — число атомов в цепочке), получим выражение, эквивалентное уравнению (3) в области температур $T < \theta_D$

$$F = E_{\text{н}}^0 r_0^3 \left(\frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{G_{\text{н}} \varepsilon^3}{3} \right) - \frac{3c_1 k_B^2 r_0 T^2}{\pi \hbar c}, \quad (4)$$

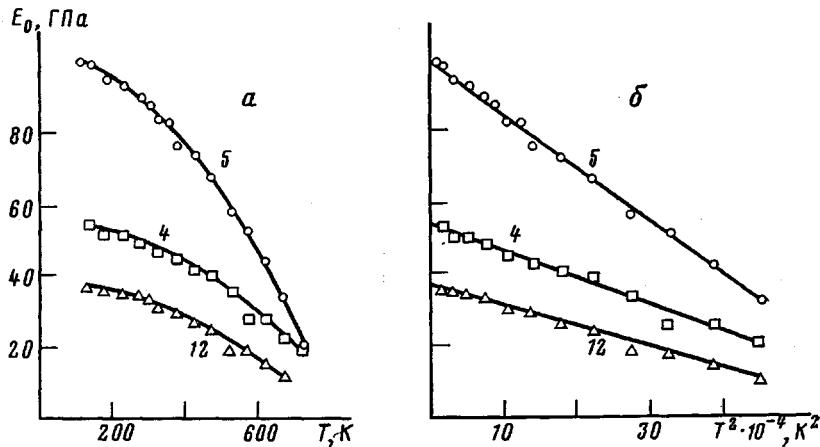
где c — скорость звука, определенная как

$$c = \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k=0} = \sqrt{\frac{E_{\text{н}}^0 r_0^3}{M} (1 - 2G_{\text{н}}\varepsilon)}$$

Константа c_1 представляет собой интеграл

$$c_1 = - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-z}) dz \approx 1,59$$

Подставив (4) в уравнение равновесия (2) и выполнив дифференцирование, получим следующее уравнение для определения равновесной де-



Зависимости модуля Юнга полимерных волокон от температуры (а) и квадрата температуры (б). Цифры у кривых соответствуют номеру полимера в таблице

формации ε :

$$E_{\text{н}}^0 r_0^3 (\varepsilon - G_{\text{н}} \varepsilon^2) - \frac{3c_1 k_B^2 G_{\text{н}} T^2}{\pi \hbar \sqrt{\frac{E_{\text{н}}^0 r_0^3}{M} (1 - 2G_{\text{н}} \varepsilon)^3}} = 0$$

Из последнего уравнения легко получить приближенную формулу для ε при низких температурах. Для этого следует пренебречь ε^2 в первом члене и положить $1 - 2G_{\text{н}} \varepsilon \approx 1$ во втором. После несложного преобразования получим приближенную формулу

$$\varepsilon \approx \frac{3c_1 k_B^2 G_{\text{н}} T^2}{\pi \hbar E_{\text{н}}^0 r_0^3 \sqrt{E_{\text{н}}^0 r_0^3 / M}} \quad (5)$$

Подставив выражение (5) в выражение (1), получим следующее выражение для модуля Юнга цепочки:

$$E_{\text{н}} = E_{\text{н}}^0 \left(1 - \frac{6c_1 k_B^2 G_{\text{н}}^2 T^2}{\pi \hbar E_{\text{н}}^0 r_0^3 \sqrt{E_{\text{н}}^0 r_0^3 / M}} \right) \quad (6)$$

Температура Дебая θ_D , определенная из условия $k_B \theta_D = \hbar \omega_{\text{макс}} \approx 2\pi \hbar \sqrt{\frac{E_{\text{н}}^0 r_0}{M}}$, равна

$$\theta_D \approx \frac{2\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{E_{\text{н}}^0 r_0}{M}}$$

Формула (6) с учетом последнего соотношения принимает вид

$$E_{\text{н}} = E_{\text{н}}^0 - \frac{2\beta_{\text{н}}}{\theta_D} T^2, \quad (7)$$

где $\beta_{\text{н}}$ определяется из соотношения

$$\beta_{\text{н}} = \frac{6c_1 k_B G_{\text{н}}^2}{\pi r_0^3} \approx \frac{6k_B G_{\text{н}}^2}{r_0^3}$$

и близко к значениям $\beta_{\text{н}}$, определенным по формуле работы [3] при $T \geq \theta_D$.

Таким образом, в области низких температур $T < \theta_D$ модуль Юнга цепочки зависит линейно от T^2 . В то же время ранее проведенные расчеты [2] свидетельствуют о том, что при температурах $T \geq \theta_D$ модуль Юнга

Химическое строение мономерного звена и некоторые параметры исследованных полиимидных волокон

Образец, №	Полимер	β_0 , ГПа К	$\frac{\beta_0}{\theta_{D0}} \cdot 10^3$, ГПа К ²	θ_{D0} , К	E_0 , ГПа
1		0,169	0,162	1040	144
2		0,169	0,170	990	140
3		0,117	0,125	940	105
4		0,082	0,076	1080	52
5		0,136	0,150	920	108
6		0,161	0,162	1000	117
7	 -C6H4-O-C6H4-	0,038	0,044	1110	23
8		0,163	0,136	1400	123
9		0,080	0,082	1200	55
10	 -C6H4-CO-N-C6H4-	0,048	0,075	1270	50
11	 -C6H4-CO-N-C6H4-O-C6H4-	0,067	0,065	1030	37
12	 -C6H4-(O-C6H4-),	0,054	0,055	1360	37

цепочки уменьшается с ростом температуры линейно

$$E_n = E_n^0 - \beta_n T$$

Предположим теперь, что формула (7) для модуля Юнга качественно правильно описывает поведение модуля Юнга полимера с ростом температуры, т. е. для образца ожидается зависимость

$$E_o = E_o^0 - \frac{2\beta_o}{\theta_{D,o}} T^2, \quad (8)$$

где E_o^0 — модуль Юнга образца при 0 К, β_o — постоянный для образца параметр, пропорциональный квадрату параметра Грюнайзена, $\theta_{D,o}$ — эффективная температура Дебая образца.

Экспериментальную часть работы выполняли на приборе для механических испытаний полимерных волокон и пленок УМИВ-3. Модуль Юнга полимеров определяли по начальному участку кривой нагрузка — деформация при растяжении образца на 1% (в области упругих гуковских деформаций). Испытанию подвергали образцы высокоориентированных полиимидных волокон длиной 15 мм и диаметром ~20 мкм. Химическое строение исследованных полимеров приведено в таблице.

Скорость растяжения образцов на приборе составляла 5 мм/мин. Время выдержки в термо(крио)камере 1 мин. Для каждой температуры проводили не менее 8 измерений и определяли среднее арифметическое.

На рисунке представлены температурные зависимости модуля Юнга полиимидов 4, 5, 12. Видно, что зависимости линейны лишь в области высоких температур. В этом температурном интервале по наклону прямых был определен параметр β_o , значения которого приведены в таблице. В соответствии с формулой (8) в низкотемпературной области для модуля Юнга должна выполняться зависимость $E_o = f(T^2)$. Эти координаты использованы в правой части рисунка. Видно, что в указанных координатах экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые, и, следовательно, ожидаемая из упрощенной модели полимера температурная зависимость модуля Юнга в области низких температур выполняется на эксперименте. По тангенсу угла наклона прямых мы оценили $\beta_o/\theta_{D,o}$. Значения β_o были получены из зависимостей $E = f(T)$ в области температур $T \geq \theta_D$ и затем были определены значения эффективной температуры Дебая образца $\theta_{D,o}$, приведенные в таблице. Значения E_o^0 были найдены экстраполяцией прямых на рисунке к 0 К.

Таким образом, рассмотрение упрощенной модели полимера как линейной цепочки атомов качественно правильно описывает поведение модуля Юнга в области как высоких, так и низких температур. Это обстоятельство позволяет прогнозировать упругие свойства полимерных волокон в широком температурном интервале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Займан Дж. Электроны и фононы. Теория переноса в твердых телах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 488.
2. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л.: Физматгиз, 1963, с. 312.
3. Кусов А. А., Веттегрен В. И., Коржаев Л. Н., Френкель С. Я. В кн.: III Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1981, т. 1, с. 174.
4. Кусов А. А., Веттегрен В. И. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3350.
5. Ландау Л. Д., Лишиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, с. 584.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
2.XI.1981